

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520091151369

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

丙烷氧化脱氢制丙烯  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ce}$ ) 催化剂的制备研究

Study on the Preparation of  $\text{LnVO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Ce}$ )  
Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of  
Propane to Propylene

何 冲

指导教师姓名: 万惠霖 教授

翁维正 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘 要

丙烷氧化脱氢(ODHP)制丙烯是一个具有重大工业应用前景的重要反应。目前,钒基催化剂被认为是丙烷氧化脱氢最为有效地催化剂之一,但是其反应温度较高,一般需 500 ℃ 以上。由于反应产物丙烯比反应物丙烷更加活泼,在较高的反应温度下,丙烯易于深度氧化,因而实现低温下丙烷氧化脱氢制丙烯是一个很有意义的研究课题。本课题组在前期的工作中发现稀土钒酸盐催化剂具有较好的低温性能,在此基础上,本文制备了不同的稀土钒酸盐催化剂以及以稀土氧化物为载体负载型钒基催化剂,系统研究了催化剂的制备条件、结构以及表面性质等对催化剂性能的影响,并对各类催化剂的构效关系进行了深入的分析。主要结果如下:

1. 采用共沉淀法、水热合成法、机械混合法以及柠檬酸法方法制备了  $\text{SmVO}_4$  催化剂,并考察了其 ODHP 性能。实验结果表明,柠檬酸法制备的  $\text{SmVO}_4$  催化剂的丙烷氧化脱氢性能明显优于他方法制备的催化剂,在低温活性方面尤为突出,350 ℃ 反应条件下丙烯收率达到 6.0% 左右。考察络合剂柠檬酸用量 ( $\text{Sm}/\text{V}/\text{cit}$  分别为 1:1:0, 1:1:0.3, 1:1:1, 1:1:1.5 和 1:1:2) 对于催化剂性能的影响,研究结果表明  $\text{Sm}/\text{V}/\text{cit}=1:1:1$  条件下制备的催化剂具有相对较好的 ODHP 性能。XRD 和 Raman 测试结果表明,生成纯的稀土钒酸盐是该催化剂具有较高催化活性的重要原因。在对  $x\%-\text{Sm}/\text{SmVO}_4$  催化剂的考察中发现,催化剂低温活性随表面 Sm 负载量增加下降,负载量较低时(1%- $\text{Sm}/\text{SmVO}_4$  和 3%- $\text{Sm}/\text{SmVO}_4$ ) 催化剂在较高温度催化性能略有提升,负载量继续增加催化剂性能下降; $x\%-\text{V}/\text{SmVO}_4$  催化剂随着表面 V 负载量的增加催化剂性能下降。

2. 重点考察了柠檬酸法和共沉淀法制备的  $\text{SmVO}_4$ ,  $\text{NdVO}_4$  和  $\text{CeVO}_4$  催化剂的 ODHP 性能。实验结果表明,柠檬酸法制备的  $\text{SmVO}_4$  和  $\text{NdVO}_4$  的丙烷氧化脱氢性能明显优于共沉淀法制备的催化剂,但两种方法制备的  $\text{CeVO}_4$  催化剂的 ODHP 性能都较差。XRD, Raman, TPR 以及 XPS 的表征结果说明,共沉淀法制备的催化剂表面富钒,以  $\text{V}_2\text{O}_5$  的形式存在,这导致了催化剂性能较差。而柠檬酸法制备的催化剂具有较为均一的相,XRD 和 Raman 都只检测到了稀土钒酸盐的存在,XPS 的结果表明催化剂表面稀土和钒之比接近 1,说明在催化剂表面钒

分散较好。BET 的结果表明, 柠檬酸法制备的催化剂具有较大的比表面积, 这也使得其具有较好的催化性能。XPS 的结果还表明, 两种方法制备的  $\text{CeVO}_4$  催化剂表面均存在  $\text{CeO}_2$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 因而其性能较差。

3. 以  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  为载体, 制备了不同 V 负载量的催化剂, 考察了其丙烷氧化脱氢性能, 并结合 Raman, XRD 和  $\text{H}_2$ -TPR 的表征结果讨论了催化剂的构效关系。在较低负载量时, 催化剂表现出与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  相似的 ODHP 性能。当负载量增加时, 由于载体比表面积的限制, V 在载体表面不能较好的分散, 导致催化剂性能较差。较高负载量时, V 与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  生成  $\text{SmVO}_4$ , 催化剂性能提高, 但由于 V 与  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  不能完全反应生成  $\text{SmVO}_4$ , 催化剂中仍存在一定量  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 其性能仍劣于纯的  $\text{SmVO}_4$ 。

**关键词:** 丙烷; 丙烯; 氧化脱氢; 稀土钒酸盐催化剂; 制备方法; 构效关系

## Abstract

Oxidative dehydrogenation of propane to propylene (ODHP) is an important reaction with great industrial application. Currently, the vanadium-based catalysts have been widely reported as one of the most active catalysts. However, the reaction temperature is generally as high as 500 °C or more in these cases. Since the product propylene is more active than propane and prone to deep-oxidation, it is significant to reduce the reaction temperature. Recently, rare-earth orthovanadates were found to be a kind of effective low-temperature catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane at 320 °C at which no catalysts were reported to be active. In this work, a series of rare-earth orthovanadates and vanadium supported  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  catalysts have been prepared and investigated in the ODHP reaction. The effects of preparation conditions, bulk and surface structure on the catalytic performance have been studied systematically. Both rare-earth orthovanadates and vanadium supported  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  catalysts have been characterized in detail and the structure-performance relationship has been intensively studied. The main results are summarized as follows:

1. Catalysts were prepared by coprecipitation method, hydrothermal method, citric method and mechanical mixture method. It was found that at low temperature (<400 °C), the  $\text{SmVO}_4$  catalyst prepared by the citrate method showed higher catalytic activities in comparison with those prepared by other methods. Over the  $\text{SmVO}_4$  catalyst prepared by citrate method, a 6.0% yield of propylene was obtained at 350 °C. The effect of citric contents ( $\text{Sm}/\text{V}/\text{cit}$  ratio were fixed to 1:1:0, 1:1:0.3, 1:1:1, 1:1:1.5 and 1:1:2, respectively) on the catalytic performance of  $\text{SmVO}_4$  was studied as well. The catalyst prepared with  $\text{Sm}/\text{V}/\text{cit}=1:1:1$  had best catalytic performance. XRD and Raman characterizations demonstrate that the pure  $\text{SmVO}_4$  catalyst is obtained by the citrate method, which is the main reason for its superior catalytic performance.

2.  $\text{SmVO}_4$ ,  $\text{NdVO}_4$  and  $\text{CeVO}_4$  prepared by co-precipitation method and citric method were evaluated in the ODHP reaction. It was found that better catalytic performance were obtained over the  $\text{SmVO}_4$  and  $\text{NdVO}_4$  catalysts prepared by citrate method than those prepared by co-precipitation method. The catalytic performances over the different  $\text{CeVO}_4$  catalysts were relatively low. The XRD, Raman, TPR and XPS results indicated that the co-precipitation method results in the formation of

$\text{V}_2\text{O}_5$  microcrystals, which may lead to worse catalytic performance. Moreover, V species on the surface of catalysts prepared by citrate method were better dispersed, which could be regarded as the main reason for its better catalytic performance. Only the rare-earth orthovanadate phase is detected by XRD and Raman. The results of XPS measurement show that the amount of rare-earth and vanadium are closely to 1:1 on the surface of the catalysts. It further indicates that the  $\text{CeO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  on the  $\text{CeVO}_4$  surface could lead to the worse performance of catalysts prepared by both methods.

3. The supported V-based catalysts using  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  as support were tested for the oxidative dehydrogenation of propane. The results of Raman, XRD and  $\text{H}_2$ -TPR measurements were combined to investigate the relationship between the structure and the performance. It was found that the catalysts with lower vanadium loadings showed the similar performance as those of pure  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  catalyst. While the catalysts with higher vanadium loadings led to the worse dispersion of vanadium on the surface of catalysts, which was negative for the reaction. With the vanadium loading continue to increase, the phase of  $\text{SmVO}_4$  gradually formed, which led to an increase in the ODHP reaction. However, there is still the obvious segregation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in the surface of supported V/ $\text{Sm}_2\text{O}_3$  catalyst, and thus the catalytic performances over these catalysts were worse than those of catalysts with the pure  $\text{SmVO}_4$  phase.

**Key words:** Propane; Propylene; Oxidative dehydrogenation; Rare-earth Orthovanadate Catalysts; Preparation method; Structure-Reactivity Relationship



# 目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 低碳烷烃选择氧化反应概况.....	1
1.2 丙烷氧化脱氢制丙烯进展.....	3
1.2.1 研究意义.....	3
1.2.2 丙烷氧化脱氢制丙烯的反应途径.....	4
1.2.3 丙烷氧化脱氢制丙烯的反应机理.....	6
1.2.4 丙烷氧化脱氢制丙烯反应催化剂简介.....	8
1.3 论文构思和研究内容.....	16
参考文献 .....	18
第二章 实验部分 .....	27
2.1 主要试剂和仪器 .....	27
2.2 催化剂反应性能评价和计算方法.....	28
2.2.1 催化剂的反应性能评价.....	28
2.2.2 催化剂性能的计算方法.....	29
2.3 催化剂的表征 .....	30
第三章 $\text{SmVO}_4$ 催化剂上丙烷氧化脱氢制丙烯反应的研究 .....	33
3.1 前言 .....	33
3.2 催化剂的制备 .....	34
3.3 $\text{SmVO}_4$ 催化剂的丙烷氧化脱氢反应性能评价 .....	36
3.3.1 催化剂制备条件对其 ODHP 性能的影响.....	36
3.3.2 $x\text{-M}/\text{SmVO}_4$ 催化剂的 ODHP 性能 .....	42
3.3.3 空速对 $\text{SmVO}_4$ 催化剂 ODHP 性能的影响.....	46
3.3.4 稀土钒酸盐催化剂稳定性的考察.....	47
3.4 催化剂的表征和构效关系.....	48

3.4.1 XRD 表征 .....	48
3.4.2 激光 Raman 光谱表征 .....	51
3.4.3 H <sub>2</sub> -TPR 表征 .....	52
<b>3.5 本章小结 .....</b>	<b>56</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>57</b>
<b>第四章 不同稀土钒酸盐催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯性能及其构效关系 .....</b>	<b>61</b>
4.1 前言 .....	61
4.2 催化剂制备 .....	61
4.3 柠檬酸法与共沉淀法制备的不同稀土钒酸盐催化剂的丙烷氧化脱氢性能研究 .....	62
4.4 催化剂的表征和构效关系 .....	64
4.4.1 N <sub>2</sub> 物理吸附表征 .....	64
4.4.2 激光 Raman 光谱表征 .....	65
4.4.3 XRD 表征 .....	66
4.4.4 H <sub>2</sub> -TPR 表征 .....	68
4.4.5 XPS 表征 .....	69
4.5 本章小节 .....	73
<b>参考文献 .....</b>	<b>74</b>
<b>第五章 负载型 V/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯反应研究 ...</b>	<b>75</b>
5.1 前言 .....	75
5.2 催化剂的制备 .....	75
5.3 催化剂的丙烷氧化脱氢反应性能 .....	76
5.3.1 不同 V 负载量 x%-V/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂的丙烷氧化脱氢反应性能 .....	76
5.3.2 不同 V 负载量 x%-V/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*</sup> 催化剂的丙烷氧化脱氢反应性能 .....	77
5.4 催化剂的表征和构效关系 .....	79
5.4.1 N <sub>2</sub> 物理吸附表征 .....	79
5.4.2 激光 Raman 光谱表征 .....	80
5.4.3 XRD 表征 .....	83

5.4.4 H <sub>2</sub> -TPR 表征.....	86
5.5 本章小结.....	90
参考文献 .....	91
硕士期间发表论文目录 .....	93
致 谢.....	95

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

## Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 The research situation of selective oxidation of light alkanes .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 The progress in the study of ODHP reaction .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Research significance.....	3
1.2.2 The reaction pathway of propane to propene .....	4
1.2.3 The mechanism of the ODHP reaction.....	6
1.2.4 The catalysts of ODHP reaction.....	8
<b>1.3 The purpose and design of this thesis.....</b>	<b>16</b>
<b>References .....</b>	<b>18</b>
<b>Chapter 2 Experiment .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 The reagents and instruments.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 Evaluation of catalytic performance and calculation method .....</b>	<b>28</b>
2.2.1 Evaluation of catalytic reaction .....	28
2.2.2 Calculation method .....	29
<b>2.3 Catalyst characterization .....</b>	<b>30</b>
<b>Chapter 3 Studies on oxidative dehydrogenation of propane over SmVO<sub>4</sub></b>	
<b>catalysts .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Catalysts preparation .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3 Catalytic performance of SmVO<sub>4</sub> catalyst.....</b>	<b>36</b>
3.3.1 Effect of preparation conditions on the catalytic performance .....	36
3.3.2 Catalytic performance of x%-M/SmVO <sub>4</sub> .....	42
3.3.3 Influence of GHSV on the catalytic performances of the SmVO <sub>4</sub>	
catalyst for ODHP .....	46
3.3.4 Stability of the SmVO <sub>4</sub> catalyst for ODHP.....	47
<b>3.4 Characterizations of catalysts and the structure-reactivity relationship.....</b>	<b>48</b>
3.4.1 XRD characterization.....	48
3.4.2 Raman characterization.....	51

3.4.3 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	52
<b>3.5 Conclusions .....</b>	<b>56</b>
<b>References .....</b>	<b>57</b>
<b>Chapter 4 Catalytic performance and the structure-reactivity relationship of the LnVO<sub>4</sub> catalysts prepared by different methods .</b>	<b>61</b>
4.1 Introduction.....	61
4.2 Catalysts preparation .....	61
4.3 Catalytic performance of the LnVO <sub>4</sub> catalysts prepared by citrit method and coprecipitation method.....	62
4.4 Characterizations of catalysts and the structure-reactivity relationship.	64
4.4.1 BET characterization.....	64
4.4.2 Raman characterization.....	65
4.4.3 XRD characterization.....	66
4.4.4 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	68
4.4.5 XPS characterization.....	69
4.5 Conclusions .....	73
References .....	74
<b>Chapter 5 Catalytic performances of V/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.....</b>	<b>75</b>
5.1 Introduction.....	75
5.2 Catalysts preparation .....	75
5.3 Catalytic performance of the catalysts.....	76
5.3.1 Effect of V loading on the performance of x%-V/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> for ODHP ...	76
5.3.2 Effect of V loading on the performance of x%-V/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * for ODHP ...	77
5.4 Characterizations of catalysts and the structure-reactivity relationship.	79
5.4.1 BET characterization.....	79
5.4.2 Raman characterization.....	80
5.4.3 XRD characterization.....	83
5.4.4 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	86
5.5 Conclusions .....	90
References .....	91
<b>List of publications.....</b>	<b>93</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>95</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 低碳烷烃选择氧化反应概况

随着化工及能源行业应用的持续增长,石油等化石燃料资源日益短缺,价格也一直居高不下。因此,如何将价格低廉、储量丰富的低碳烷烃(C1-C5)转化为烯烃、醛、酮、酸等高附加值的工业产品或中间品是多相催化研究中的一个重要领域。然而迄今为止,低碳烷烃并没有得到有效的利用。大部分的目标反应仍然停留在研究阶段。近年来,许多科学工作者致力于低碳烷烃氧化这一领域的研究并取得了一定成果。如:甲烷部分氧化生成甲醛<sup>[1,2]</sup>或者氧化偶合生成 C2 化合物<sup>[3,4]</sup>;乙烷或丙烷氧化脱氢生成轻烯烃<sup>[5-7]</sup>或含氧化合物<sup>[8]</sup>;丁烷和戊烷氧化脱氢生成马来酸酐<sup>[9,11]</sup>等(具体反应及催化剂见表 1.1)

表 1.1 低碳烷烃选择氧化反应

Table 1.1 Selective oxidation of light alkanes

原料	催化剂	产品
甲烷	碱性氧化物 Mo-O、V-O	甲醇、甲醛 乙烯、乙烷、乙二醛
乙烷	V-Mo-Nb-O	乙烯、乙酸、乙醛
丙烷	V-Mg-O、V-Fe-O Bi-Mo-O Mo-V-Te-Nb-O V-Sb-W-O	丙烯 丙烯醛 丙烯酸、乙酸 丙烯腈、乙腈
正丁烷	V-P-O	MA(马来酸酐)
异戊烷	杂多酸 Pd 基	MTBE(甲基叔丁基醚)

到目前为止,除丁烷氧化脱氢制马来酸酐和乙酸外,其他反应均未能实现工业生产,因此开展这方面的研究具有广阔的应用前景。

低碳烷烃的临氧催化转化如此困难,原因主要有两个方面:

第一,活性问题:

烷烃在温和条件下非常稳定,反应活性低。烷烃难以活化的主要原因有以下

两点：一是电子因素，烷烃主要由强定域性的 C-H 和 C-C 键构成，整个分子中没有低能级的空轨道，同时也没有高能级的占据轨道，因而在反应过程中不易吸附和活化。二是几何因素，烷烃的  $sp^3$  杂化的 C 原子存在空间位阻，不易被进攻 [12]。

表 1.2 烃类反应物种最弱的 C-H 键能和选择氧化产物中最弱的 C-H, C-C 键能及其差值

Table 1.2 Energy of weakest and in reactant and product, value  $\Delta H(D^{\circ}_{C-H(反应物)} - D^{\circ}_{C-H or C-C(产物)})$  of reaction

反应	反应物中最弱的 C-H 键能 (kJ/mol)	产物中最弱的 C-H 键能 (kJ/mol)	产物中最弱的 C-C 键能 (kJ/mol)	$D^{\circ}_{C-H(反应物)} - D^{\circ}_{C-H or C-C(产物)}$ (kJ/mol)	产物中最弱的 C-X 键
甲烷→甲醛	434.7	364	—	+70.7	H-CHO
甲烷→甲醇	434.7	388.7	—	+46.0	H-CH <sub>2</sub> OH
乙烷→乙烯	409.6	443.1	720	-33.5	H-CHCH <sub>2</sub>
丙烷→丙烯	397.1	360.7	413.8	+36.4	H-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>
丙烯→丙烯醛	397.1	364.4	347	+50.1	CH <sub>2</sub> CH-CHO
丙烯醛→丙烯酸	364.4		396	-31.6	CH <sub>2</sub> CH-COOH
丙烷→丙烯酸	397.1		396	+1.1	CH <sub>2</sub> CH-COOH
丙烷→丙烯腈	397.1	≤443.1	557	≥-46	H-CH=CHCN
丁烷→顺丁烯二酐	390.8	412		-21.2	H-C <sub>4</sub> HO <sub>3</sub>

## 第二，选择性问题：

烷烃选择催化转化面临的更重要的问题是选择性，主要表现在两个方面：一方面，产物或反应中间体一般都带有活泼的官能团，和烷烃相比更易参与反应。另一个更普遍的问题是区域选择性，即如何在活化过程中选择性地打断某一特定的 C-H 键。表 1.2 列出了烃类反应物中最弱的 C-H 键能和选择氧化产物中最弱的 C-H, C-C 键能及其差值 [13]。在烃类临氧转化能够进行的比较苛刻的条件下(如较高的反应温度)，有些反应产物(或中间体)中最弱的 C-H 或 C-C 键能低于反应



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库